

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 352:Derwent
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010747342

WPI Acc No: 1996-244297/199625

XRAM Acc No: C96-077591

XRPX Acc No: N96-204965

Organic EL device used for displays and illuminations - comprises single luminescence layer consisting of highly polymeric binder contg. dispersed fluorescent colouring matter

Patent Assignee: SUMITOMO ELECTRIC IND CO (SUME)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8096959	A	19960412	JP 94231797	A	19940927	199625 B

Priority Applications (No Type Date): JP 94231797 A 19940927

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8096959	A	9	H05B-033/20	

Abstract (Basic): JP 8096959 A

Organic EL device comprises a single luminescence layer having electron transporting property and hole transporting property consisting of high polymer binder in which different kinds of fluorescent colouring matter having different emission spectrums, respectively, are dispersed.

USE - The organic EL device can be used for displays and illuminations.

ADVANTAGE - The organic EL device has improved luminescence, brightness, efficiency and stability. Various kinds of emission colours can be obtd..

Dwg. 0/3

Title Terms: ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; DEVICE; DISPLAY; ILLUMINATE;
COMPRISE; SINGLE; LUMINESCENT; LAYER; CONSIST; HIGH; POLYMERISE; BIND;
CONTAIN; DISPERSE; FLUORESCENT; COLOUR; MATTER

Index Terms/Additional Words: ELECTROLUMINESCENT

Derwent Class: E13; L03; U14

International Patent Class (Main): H05B-033/20

International Patent Class (Additional): C09K-011/06

File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05141459 **Image available**

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

PUB. NO.: 08-096959 [JP 8096959 A]

PUBLISHED: April 12, 1996 (19960412)

INVENTOR(s): KAMIMURA TAKU

 TORII YASUKO

 OKUDA NOBUYUKI

 UEHA YOSHINOBU

APPLICANT(s): SUMITOMO ELECTRIC IND LTD [000213] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 06-231797 [JP 94231797]

FILED: September 27, 1994 (19940927)

INTL CLASS: [6] H05B-033/20; C09K-011/06

JAPIO CLASS: 43.4 (ELECTRIC POWER -- Applications); 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other); 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds)

JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS); R004 (PLASMA); R007 (ULTRASONIC WAVES)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain various light emission colors such as multi color display with three primary colors by dispersing plural kinds of fluorescent colors having different emission spectra in the high molecular binder so as to give the electron transporting property and the hole transporting property.

CONSTITUTION: Single light emitting layer 3 is formed by dispersing plural kinds of fluorescent colors having different emission spectrum in the high molecular binder. The light emitting layer 3 has the electron transport property and the hole transport property, and when electron and hole are filled from a pair of electrodes, which are formed of a positive electrode 2 and a negative electrode 4, they are connected to each other again in the light emitting layer 3 so as to generate the excitation, and excites each fluorescent color for light emission. The high molecular binder having the excellent thermal characteristic improves the heat resistance of the light emitting layer 3, and the component of a low molecular such as the fluorescent color element can be evenly dispersed in the high molecular binder without condensation. Various emission color such as multi color display with three primary colors can be obtained by combining plural kinds of fluorescent color elements. A low molecular material for transporting hole is unnecessary, and the number of component can be reduced by one.

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-96959

(43) 公開日 平成8年(1996)4月12日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 5 B 33/20

C 0 9 K 11/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 9280-4H

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-231797

(22) 出願日 平成6年(1994)9月27日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 上村 卓

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 島居 靖子

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 奥田 伸之

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外1名)

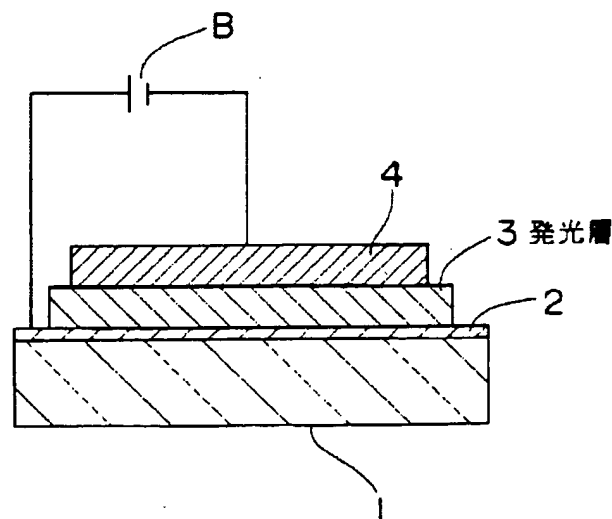
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【目的】 発光効率、発光輝度ならびに安定性にすぐれるとともに、三原色によるマルチカラー表示や白色発光等、様々な発光色を得ることができ、しかも、より少ない工程数で容易かつ安価に製造できる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【構成】 高分子バインダー中に、発光スペクトルの異なる複数種の蛍光色素を分散させた、単層の発光層3を有する。高分子バインダーとしては、ポリ-N-ビニルカルバゾールまたはポリエーテルサルフォンが好適に使用される。



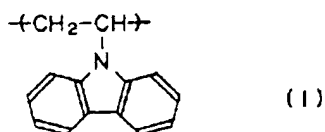
【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光スペクトルの異なる複数種の蛍光色素を高分子バインダー中に分散させてなるとともに、電子輸送性およびホール輸送性を有する、単層の発光層を備えることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 発光層の発光スペクトルが、波長400～700nmの可視光領域全体にわたるように、複数種の蛍光色素が組み合わされている請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 発光層が、ホール輸送性を有する高分子バインダーとしての、式(1)：

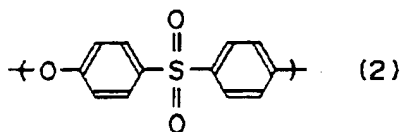
【化1】



で表される繰り返し単位を有するポリ-N-ビニルカルbazol中、複数種の蛍光色素と、電子輸送材料とを分散させることで構成されている請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 発光層が、高分子バインダーとしての、式(2)：

【化2】



で表される繰り返し単位を有するポリエーテルサルホン中に、複数種の蛍光色素と、電子輸送材料と、ホール輸送材料とを分散させることで構成されている請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機エレクトロルミネッセンス素子の発光は、一対の電極から注入された電子とホールが発光層内で再結合して励起子を生成し、それが発光層を構成する発光材料の分子を励起することに基づくと考えられている。従来の有機エレクトロルミネッセンス素子には、1層の発光層を陰陽一対の電極で挟んだ単層構造のもの、TangとVanslykeが提案した、ホール輸送層と電子輸送性発光層の2層を一対の電極で挟んだ2層構造のもの、斎藤らが提案した、ホール輸送性発光層と電子輸送層の2層を備えた2層構造のもの、同じく斎藤らが提案した、ホール輸送層と電子輸送層の間に有機発光層を挟んだ3層構造のもの等がある〔2層構造の素子についてはC. W. Tang and S. A. Vanslyke: Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 913、C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito: Appl. Phys. Lett., 55 (1989) 1489参照。3層構造の素子についてはC. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L269参照。〕

上記有機エレクトロルミネッセンス素子は、無機発光材料を用いた従来のエレクトロルミネッセンス素子に比べて低電圧で高輝度の発光が可能であること、蒸着法だけでなく、各層を構成する材料を適当な溶媒に溶解した塗布液を電極表面に塗布し、乾燥させて溶媒を除去する、いわゆる溶液塗布法によっても各層を形成できるので、大面積化が容易であること、有機分子の分子設計により多色化が可能であること、等の長所を有している。

【0003】 しかしその反面、いずれのものも単色の発光のみであり、赤(R)、緑(G)、青(B)の三原色によるマルチカラー表示や、あるいは白色発光等を可能とする、2つ以上の互いに異なるスペクトルの発光を1つの素子で実現できないという問題がある。そこでこの問題を解決すべく、小倉らは、ホール輸送層にビスージ(p-トルイル)アミノフェニル-1,1-シクロヘキサンを使用し、発光層に1,1-ジ(p-メトキシフェニル)-4,4-ジフェニルブタジエンを使用するとともに、電子輸送層に2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールを使用した3層構造の素子を提案した〔シャープ技報, 52 (3), 15~18 (1992)〕。

【0004】 この素子は、波長480nmと590nmに発光スペクトルのピークを有し、白色に発光する。波長480nmの光は、ホール輸送性を有する発光層に起因し、波長590nmの光は、ホール輸送層に起因している。小倉らは、ホール輸送層が発光するメカニズムを、発光層から励起子が拡散するためと説明している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところが上記3層構造の素子は、使用中の発光強度の低下が大きく、安定性の向上が大きな課題となっている。この原因の一つとして、素子の発光時の発熱による材料の劣化、凝集、結晶化等が考えられる。すなわち上記3層構造の素子においては、各層が、それぞれ低分子で、融点、ガラス転移温度、結晶化温度等が低く、熱的特性が十分でない材料で形成されているため、素子に電流を流した際に生じるジュール熱によってそれ自体が劣化したり、あるいは他の材料とのエキサイプレックス形成を生じたりしやすい。このため、これらの現象が発生するとともに素子の発光効率が悪化し、発光輝度が低下する。

【0006】 また有機エレクトロルミネッセンス素子においては、キャリアの注入効率を高めるために、各層間の界面ができるだけ平滑に仕上げられている必要があり、そのために各層は非晶質になっているが、上記のように各層を構成する材料は結晶化温度が低いため、ジュール熱の発生や、あるいは大気中に長時間放置したこと

等が原因となって分子凝集を生じやすい。このため、結晶化によって層が破壊されたり、あるいは各層間の界面が平滑性を損なったりして、キャリアの注入効率が低下し、素子の発光効率が悪化して、発光輝度が低下するのである。

【0007】さらに、上記3層構造の素子のように多層構造の素子は、素子製作に要する工程数が多いため、1つの素子を製造するのに要する時間が長くなる上、製造設備等も複雑になり、その結果、生産性が低くコストが高くつくという問題がある。とくに各層を蒸着法で形成する場合には、複雑で高価な蒸着装置が必要となる上、これら蒸着装置はパッチ式であるため、より一層生産性が低くコストが高くなるという問題が生じる。

【0008】この発明の主たる目的は、発光効率、発光輝度ならびに安定性にすぐれるとともに、三原色によるマルチカラー表示や白色発光等、様々な発光色を得ることができ、しかも、より少ない工程数で容易かつ安価に製造できる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための、この発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光スペクトルの異なる複数種の蛍光色素を高分子バインダー中に分散させてなるとともに、電子輸送性およびホール輸送性を有する、単層の発光層を備えることを特徴とする。

【0010】かかるこの発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、電子輸送性およびホール輸送性を有する単層の発光層中に、複数種の蛍光色素を分散したもののゆえ、一対の電極から電子とホールを注入すると、この両者が発光層内で再結合して励起子を生成し、それが各蛍光色素を励起して発光する。なお、ここでいう単層の発光層とは、上記のようにそれ自身が電子輸送性およびホール輸送性を有するため、他に電子輸送層やホール輸送層を設ける必要がない発光層をいう。

【0011】そしてこの発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、高分子バインダー中に分散させる複数種の蛍光色素の組み合わせによって、三原色によるマルチカラー表示や白色発光等、様々な発光色を得ることが可能である。とくに、発光層の発光スペクトルが、波長400～700nmの可視光領域全体にわたるように、組み合わせる蛍光色素を選択すれば、白色発光が可能となる。

【0012】また高分子バインダーは、前述した低分子の材料に比べて熱的特性にすぐれており、発光層の耐熱性を向上させる効果がある。またかかる発光層は、主として溶液塗布法によって形成されるため、蛍光色素等の低分子の成分を、高分子バインダーに対して、凝集させることなく均一に分散させることができる。

【0013】このため、この発明の有機エレクトロルミ

ネッセンス素子は、発光効率、発光輝度が高い上、素子に電流を流した際に生じるジュール熱等による蛍光色素等の成分の劣化、凝集、結晶化等がおこりにくく、安定性にすぐれたものとなる。また、上記のように発光層は、溶液塗布法によって形成されるため、複雑かつ高価で、しかも素子の生産性を低下させる蒸着装置等を必要とせず、より簡単な工程で、効率よく製造することができる。また大面積化も容易である。しかも発光層は単層で、素子製作に要する工程数が少ないため、生産性が高くコストが低いという利点がある。

【0014】なお、この発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に類似したものとして、森らが提案した有機エレクトロルミネッセンス素子がある〔特開平4-2096号公報、特開平4-212286号公報、特開平4-337284号公報〕。かかる有機エレクトロルミネッセンス素子は、一対の電極間に、蛍光色素と、電子輸送材料と、ホール輸送材料とからなる、単層の発光層を形成したものである。

【0015】しかし上記有機エレクトロルミネッセンス素子は、あくまでも単色の発光を目的とするものであり、蛍光色素を複数種組み合わせ、様々な発光色を得ることについては一切考慮されていない点で、この発明と相違している。以下にこの発明を説明する。単層の発光層を構成する高分子バインダーとしては、従来公知の種々の高分子が使用可能であるが、層の平滑性を維持するとともに、素子に電流を流した際に生じるジュール熱等による材料の劣化、凝集、結晶化等を確実に防止するには、それ自体非晶質で、かつ耐熱性にすぐれた高分子を使用するのが好ましい。

【0016】また高分子バインダーとしては、蛍光色素等の、層中に分散させる低分子の成分との相溶性にすぐれたものを使用するのが好ましい。高分子バインダーと、低分子の成分との相溶性が悪い場合には、素子に電流を流した際に生じるジュール熱等によってこれらの成分が凝集して結晶化等を生じ、発光層が破壊されたり、あるいは平滑性を損なったりする結果、キャリアの注入効率が低下して発光効率が悪化し、発光輝度が低下するおそれがある。また、蛍光色素が凝集した場合には、短波長発光の蛍光色素から長波長発光の蛍光色素へエネルギーが移動して、長波長発光の色素からの発光しか観察されなかったり、あるいは濃度消光を生じて、全く発光しなくなったりするおそれがある。

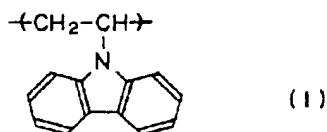
【0017】これに対し、高分子バインダーと、蛍光色素等の低分子の成分との相溶性がよい場合には、これらの成分の分散性が良好であり、凝集することなく層中に良好に分散されるため、上記のような問題を生じることがない。とくに上記発光層を、前述した溶液塗布法によって形成する場合には、低分子の成分が、高分子バインダー中へより一層良好に分散されるので、長波長発光の色素のみの発光や、あるいは濃度消光等の問題を、さら

に確実に防止できる。

【0018】上記高分子バインダーとしては、それ自体がキャリア輸送性（ホール輸送性または電子輸送性）を有するものと、キャリア輸送性を有しないもののいずれを採用することもできる。キャリア輸送性を有する高分子バインダーとしては、これに限定されないが、たとえばポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリアルキルチオフェン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリメチルフェニルシラン、トリフェニルアミン基を側鎖または主鎖に有するポリマー等があげられ、中でもとくに、ホール輸送性を有する高分子バインダーとしての、式(1)：

【0019】

【化3】



【0020】で表される繰り返し単位を有するポリ-N-ビニルカルバゾール（以下「PVK」という）が、最も好適に使用される。かかるPVKは、それ自体非晶質で、かつ耐熱性にすぐれる〔ガラス転移温度 $T_g = 224^\circ\text{C}$ 〕とともに、後述する蛍光色素等の成分との相溶性にもすぐれており、しかも、安定したホール輸送性を示す。

【0021】このため、上記PVKを用いた発光層は、低分子のホール輸送材料を必要とせず、発光層を構成する成分を1成分減らすことができ経済的であるとともに、低分子のホール輸送材料を配合しない分、高分子バインダー（PVK）の割合が増すことになるので、同程度の熱的特性を有し、かつホール輸送性のない通常の高分子バインダーを使用した場合に比べて、発光層の耐熱性をさらに向上させることができる。

【0022】ちなみにPVKのホール移動度は、電界強度 5×10^5 [V/cm] で 10^{-6} [cm²/V・秒] であって、後述する低分子のホール輸送材料に比べてホール輸送能がすぐれているとはいえない。それにも拘らず、高分子バインダーとしてPVKを用いた発光層が低分子のホール輸送材料を必要としないのは、以下の理由によると考えられる。

【0023】つまり低分子のホール輸送材料は、ホールの輸送性からすると多量に配合するのが望ましいが、その場合は、相対的に高分子バインダーの割合が少なくなると、発光層の耐熱性が低下するおそれがあるので、低分子のホール輸送材料は、層中に配合できる量がある程度制限される。このため低分子のホール輸送材料としては、より少量の配合で高いホール輸送性を得るために、とくにホール輸送能にすぐれたものが求められる。

【0024】これに対してPVKは、それ自体高分子バインダーであるため、低分子のホール輸送材料よりも多

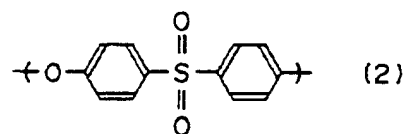
量に配合することが可能であり、しかも、PVKを用いた発光層は、当該PVK中に蛍光色素が分散された構造となるため、PVKから蛍光色素へのホールの移動が容易である。このため、高分子バインダーとしてPVKを用いた発光層は、低分子のホール輸送材料を必要としないのである。

【0025】上記PVKの重合度、すなわち前記式(1)で表される繰り返し単位の繰り返し数は、この発明ではとくに限定されないが、20～5000程度が好ましい。重合度が上記範囲より小さすぎると、発光層の耐熱性や、あるいは当該発光層の、電極等との密着性が不十分になるおそれがある。逆に、重合度が上記範囲より大きすぎると、溶液塗布法によって層を形成するのが困難になるおそれがある。

【0026】一方、キャリア輸送性を有しない高分子バインダーとしては、これに限定されないが、たとえばポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエーテルサルフォン等があげられ、中でもとくに、式(2)：

【0027】

【化4】



【0028】で表される繰り返し単位を有するポリエーテルサルフォン（以下「PES」という）が、最も好適に使用される。かかるPESは、それ自体非晶質で、かつ耐熱性にすぐれるとともに、後述する蛍光色素等の成分との相溶性にもすぐれており、しかも、キャリア輸送性を有しない高分子バインダーの中でもとりわけ耐熱性にすぐれる〔ガラス転移温度 $T_g = 225^\circ\text{C}$ 〕ため、発光層の耐熱性を著しく向上させることができ、素子の寿命が大幅に向上するという利点がある。

【0029】またPVKは、上記のように耐熱性にすぐれるため、蛍光色素、電子輸送材料、キャリア輸送材料等の低分子の成分を多量に配合しても、実用的な耐熱性を維持することができる。このため、耐熱性の低い高分子バインダーを用いた発光層に比べて、高い耐熱性を維持しつつ、発光効率、発光輝度を向上できるという利点もある。

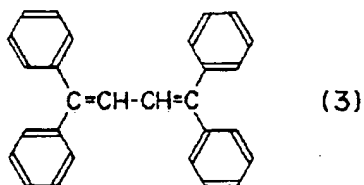
【0030】上記PESの重合度、すなわち前記式(2)で表される繰り返し単位の繰り返し数は、この発明ではとくに限定されないが、100～10000程度が好ましい。重合度が上記範囲より小さすぎると、先のPVKの場合と同様に、単層型発光層の耐熱性や、あるいは当該単層型発光層の、電極等との密着性が不十分になるおそれがあり、逆に上記範囲より大きすぎると、溶液塗布法によって層を形成するのが困難になるおそれがある。

【0031】高分子バインダー中に分散される蛍光色素

としては、レーザー用色素等の、励起子によって励起されて蛍光を発する種々の色素が使用できる。具体的には、式(3)：

【0032】

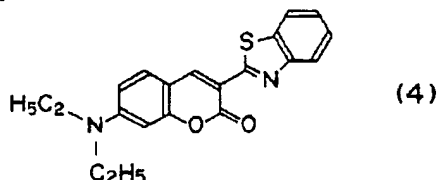
【化5】



【0033】で表されるテトラフェニルブタジエン（蛍光波長440nm、青色発光、以下「TPB」という）、式(4)：

【0034】

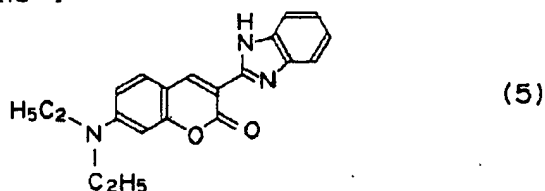
【化6】



【0035】で表されるクマリン6（蛍光波長480nm、緑色発光）、式(5)：

【0036】

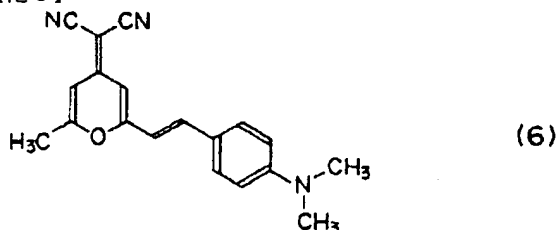
【化7】



【0037】で表されるクマリン7、式(6)：

【0038】

【化8】



【0039】で表される4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-p-ジメチルアミノチリル-4H-ピラン（蛍光波長550nm、オレンジ色発光、以下「DCM」という）等が好適に使用される。その他、シアニン染料、キサンテン染料、オキサジン染料、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、アクリジン染料、アクリドン染料、キノリン染料、キナクリドン誘導体、スクアリリウム誘導体等も、蛍光色素として使用できる。

【0040】上記蛍光色素は、目的とする発光スペクト

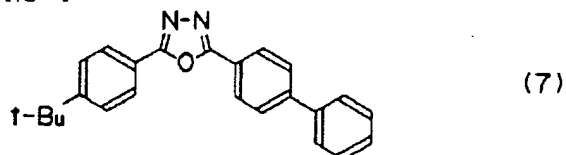
ルに応じて、2種以上の複数種が併用される。たとえば白色発光を得るには、上記のうち式(3)のTPBと、式(4)のクマリン6と、式(6)のDCMとの組み合わせが好適に採用される。この組み合わせによれば、発光スペクトルが、波長400~700nmの可視光領域全体にわたるものとなり、良好な白色発光を示す。上記の組み合わせにおける各蛍光色素の割合はとくに限定されないが、良好な白色発光を得るには、TPB：クマリン6：DCMを、重量比で85~95：0.5~5：5~15の割合で組み合わせるのが好ましい。また色素の組み合わせによって、RGBの三原色による色純度のよいマルチカラー表示も可能である。

【0041】単層型の発光層は、前記のように電子輸送性およびホール輸送性を有する必要があるため、そのために発光層には、種々の電子輸送材料、ホール輸送材料が配合される。なおPVKのように、ホール輸送性を有する高分子バインダーを使用する場合には、前述したようにホール輸送材料を省略してもよい。同様に電子輸送性を有する高分子バインダーを使用する場合には、電子輸送材料を省略することもできる。

【0042】発光層中に配合される電子輸送材料としては、これに限定されないが、たとえば式(7)：

【0043】

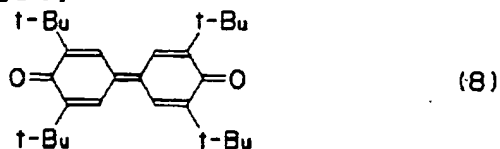
【化9】



【0044】で表される2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4''-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール（以下「Bu-PBD」という）、式(8)：

【0045】

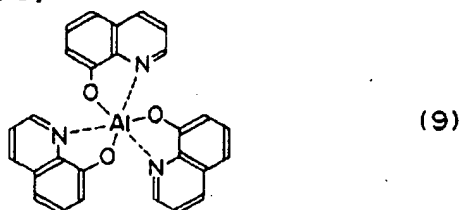
【化10】



【0046】で表される3,5,3',5'-テトラキス-tert-ブチルジフェノキノン等のジフェノキノン類、式(9)：

【0047】

【化11】

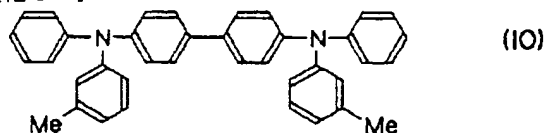


【0048】で表されるトリス（8-キノリノラート）アルミニウム(III) 錯体等のキノリン酸錯体などがあげられる。中でもとくに、上記式(7)で表されるBu-PBDが、可視領域に蛍光を有しないため、電子輸送材料として好適に使用される。

【0049】またホール輸送材料としては、これに限定されないが、たとえば式(10)：

【0050】

【化12】



【0051】で表されるN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（以下「TPD」という）、トリフェニルアミン等の芳香族第3級アミン類や、フタロシアニン類などがあげられる。中でもとくに、上記式(10)で表されるTPDが、高いホール輸送能を有するため、ホール輸送材料として好適に使用される。ちなみにTPDのホール移動度は、電界強度 5×10^5 [V/cm]で 10^{-3} [cm²/V・秒]である。

【0052】上記の各成分からなる単層の発光層の膜厚は、とくに限定されないが、300～3000 Åの範囲内であるのが好ましく、500～1500 Åの範囲内であるのがさらに好ましい。発光層の膜厚が上記範囲未満では、耐圧性が不十分になって絶縁破壊等を生じるおそれがあり、逆に上記範囲を超えた場合には、駆動電圧が大きくなるため、好ましくない。

【0053】かかる単層の発光層の好適な例としては、

- ① ホール輸送性を有する高分子バインダーとしてのPVK中に、複数種の蛍光色素と、電子輸送材料とを分散させたもの、
- ② 高分子バインダーとしてのPES中に、複数種の蛍光色素と、電子輸送材料と、ホール輸送材料とを分散させたもの、の2つがあげられる。

【0054】このうち①の発光層における、各成分の割合はとくに限定されないが、高分子バインダーとしてのPVKの100重量部に対して、蛍光色素が総量で1～20重量部の範囲内、電子輸送材料が60～140重量部の範囲内であるのが好ましい。蛍光色素の割合が上記範囲未満では、十分な発光が得られないおそれがあり、逆に上記範囲を超えた場合には、相対的に高分子バインダーとしてのPVKの割合が少なくなるので、発光層の耐熱性が低下するおそれがある。なお蛍光色素の総量は、上記範囲内でもとくに2～6重量部であるのが好ましい。

【0055】また電子輸送材料の割合が上記範囲未満では、発光層の電子輸送性が不十分となって、十分な発光が得られないおそれがあり、逆に上記範囲を超えた場合

には、相対的に高分子バインダーとしてのPVKの割合が少なくなるので、発光層の耐熱性が低下するとともに、蛍光色素の割合も相対的に少なくなるので、十分な発光が得られないおそれがある。なお電子輸送材料の割合は、上記範囲内でもとくに75～125重量部であるのが好ましい。

【0056】一方、②の発光層における、各成分の割合もとくに限定されないが、高分子バインダーとしてのPESの100重量部に対して、蛍光色素が総量で2～40重量部の範囲内、電子輸送材料が120～280重量部の範囲内、ホール輸送材料が60～140重量部の範囲内であるのが好ましい。蛍光色素の割合が上記範囲未満では、十分な発光が得られないおそれがあり、逆に上記範囲を超えた場合には、相対的に高分子バインダーとしてのPESの割合が少なくなるので、発光層の耐熱性が低下するおそれがある。なお蛍光色素の総量は、上記範囲内でもとくに4～12重量部であるのが好ましい。

【0057】また電子輸送材料の割合が上記範囲未満では、発光層の電子輸送性が不十分となって、十分な発光が得られないおそれがあり、逆に上記範囲を超えた場合には、相対的に高分子バインダーとしてのPESの割合が少なくなるので、発光層の耐熱性が低下するとともに、蛍光色素の割合も相対的に少なくなるので、十分な発光が得られないおそれがある。なお電子輸送材料の割合は、上記範囲内でもとくに150～250重量部であるのが好ましい。

【0058】さらにホール輸送材料の割合が上記範囲未満では、発光層のホール輸送性が不十分となって、十分な発光が得られないおそれがあり、逆に上記範囲を超えた場合には、相対的に高分子バインダーとしてのPESの割合が少なくなるので、発光層の耐熱性が低下するとともに、蛍光色素の割合も相対的に少なくなるので、十分な発光が得られないおそれがある。なおホール輸送材料の割合は、上記範囲内でもとくに75～125重量部であるのが好ましい。

【0059】単層型の発光層には、上記各成分の他にも、たとえば酸化防止剤、紫外線吸収剤その他各種添加剤等の、層の機能に直接関係のない他の成分を配合してもよい。上記単層型の発光層に電子およびホールを注入するための一対の電極のうち、電子を注入するための陰極としては、仕事関数の小さい材料からなるものが好ましい。仕事関数とは、ある材料から1個の電子を取り去る時に必要なエネルギー値であって、この仕事関数が小さい材料からなる陰極ほど、電子の、発光層への注入効率が高くなる。陰極の材料として好適な、仕事関数の小さい材料としては、これに限定されないが、たとえばマグネシウム、アルミニウム、リチウム、インジウムなどの金属や、あるいはマグネシウム-アルミニウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の合金があげられる。

【0060】一方、発光層にホールを注入するための陽

極としては、仕事関数の大きい材料からなるものが好ましい。仕事関数が大きい材料からなる陽極ほど、ホールの、発光層への注入効率が高くなる。陽極の材料として好適な、仕事関数の大きい材料としては、これに限定されないが、たとえばITO（インジウム－チン－オキサイド）があげられる。

【0061】この発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の層構成は、とくに限定されないが、陰極として、上記金属あるいは合金からなる不透明な薄膜を使用し、かつ陽極として、透明導電膜であるITOの薄膜を使用する場合には、単層の発光層上にITOからなる陽極を、たとえば真空蒸着法等によって形成すると、その形成の際に、ITO中の酸素によって発光層の成分が酸化される等の影響があるため、発光層上に形成されるのは、このような影響の少ない、金属あるいは合金からなる陰極であるのが好ましい。具体的には、図1に示すように、基板1の表面に形成された、ITOからなる陽極2上に、単層の発光層3、および金属または合金からなる陰極4を、この順に積層した構成が好ましい。図において符号Bは、素子に駆動電圧を印加する電源である。

【0062】図の層構成の場合、発光層3からの発光を素子の外部に取り出すには、基板1が透明でなければならぬ。かかる透明な基板1としては、これに限定されないが、たとえばソーダガラス、無アルカリガラス、石英ガラス等のガラスの板や、あるいはポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等の高分子のシートまたはフィルム等があげられる。

【0063】上記基板1上に、ITOからなる陽極2を形成する方法、および発光層3の上に金属あるいは合金からなる陰極4を形成する方法としては、従来どおり、真空蒸着法等の気相成長法が好適に採用される。また、ITOからなる陽極2の上に発光層3を形成する方法としては、種々の方法が採用できるが、とくに前述したように、各成分を適当な溶媒中に溶解した塗布液を、陽極2の表面に塗布し、乾燥させて溶媒を除去する、いわゆる溶液塗布法が最も好適に採用される。

【0064】かかる溶液塗布法では、各成分がいずれも、溶媒中に均質に溶解されるため、形成された発光層3中における、蛍光色素等の低分子の成分の分散性が良好であり、凝集の発生をより確実に防止できるという効果がある。また前記のように、複雑かつ高価で、しかも素子の生産性を低下させる蒸着装置等を必要とせず、より簡単な工程で、効率よく製造することができるとともに、大面積化も容易である。

【0065】塗布の方法としては、たとえばスピンコーティング法、ディップコーティング法、スプレーコーティング法等の従来公知の種々の塗布方法が採用される。また溶媒としては、高分子バインダーと低分子の成分とを共に溶解しうるものであればとくに限定されないが、成膜後の塗膜からの除去を考慮すると、比較的沸点の低

い有機溶媒が好ましい。かかる有機溶媒としては、これに限定されないが、たとえばジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、アセトン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、二硫化炭素、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、オクタン等があげられる。

【0066】塗膜の乾燥は、溶媒の沸点が低い場合や膜厚が小さい場合には、室温で風乾させる程度で十分であるが、場合によっては加熱乾燥させてもよい。

【0067】

【実施例】以下に、この発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を、実施例に基づいて説明する。

実施例1

下記の各成分を、30mlの1、2-ジクロロメタンに溶解して塗布液を作製した。

【0068】

(成分)	(mg)
PVK	300
Bu-PBD	300
クマリン6	0.5
DCM	0.5
TPB	10

一方、シート抵抗15Ω/□のITO（インジウム－チン－オキサイド）コートガラス基板（旭硝子社製、ITO膜厚1500～1600Å）の表面を、界面活性剤、アセトン、2-プロパノールおよびメタールでこの順に超音波洗浄した後、酸素プラズマ処理し、さらに紫外線オゾン処理したものを基材として準備した。

【0069】そして上記基材のITO膜上に、先の塗布液をディップコーティング法によって塗布し、乾燥させて、膜厚約1000Åの単層の発光層を形成した後、この発光層の上に、アルミニウムとリチウムを共蒸着して膜厚2000Å、Al/Li=99/1（モル比）のAl/Li電極層を形成して、図1に示す層構成の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【0070】上記有機エレクトロルミネッセンス素子のITO膜を陽極、Al/Li電極層を陰極として、室温、大気中で両電極間に直流電場を印加して発光層を発光させ、その発光輝度を、輝度計（ミノルタ社製のLS-100）を用いて測定したところ、図2に示す電圧－輝度特性を示し、21Vの駆動電圧で輝度2672cd/m²の白色発光が観測された。

【0071】またこの白色発光を、室温下、蛍光光度計（日立社製のF4010）を用いて測定したところ、図3に示すように、波長400～700nmの可視光領域全体に亘る発光スペクトルが得られた。さらにこの素子を、不活性雰囲気中で初期輝度10cd/m²で連続発光させて、その発光輝度が1cd/m²になるまでの時間を測定したところ、250時間であった。

実施例2

下記の各成分を、30 ml の 1, 2-ジクロロメタンに溶解して作製した塗布液を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして、図 1 に示す層構成の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【0072】

(成分)	(mg)
PES	200
Bu-PBD	300
TPD	150
クマリン6	0.5
DCM	0.5
TPB	8

上記有機エレクトロルミネッセンス素子のITO膜を陽極、Al/Li電極層を陰極として、室温、大気中で両電極間に直流電場を印加して発光層を発光させ、その発光輝度を、実施例 1 と同様にして測定したところ、20 V の駆動電圧で輝度 1300 cd/m^2 の白色発光が観測された。

【0073】またこの素子を、実施例 1 と同様、不活性雰囲気中で初期輝度 10 cd/m^2 で連続発光させて、その発光輝度が 1 cd/m^2 になるまでの時間を測定したところ、500 時間であり、実施例 1 と比べて寿命が約 2 倍に向上した。

【0074】

【発明の効果】以上、詳述したようにこの発明の有機エ

レクトロルミネッセンス素子は、発光スペクトルの異なる複数種の蛍光色素を高分子バインダー中に分散させた、電子輸送性およびホール輸送性を有する単層の発光層を備えている。このためこの発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光効率、発光輝度ならびに安定性にすぐれるとともに、三原色によるマルチカラー表示や白色発光等、様々な発光色を得ることができ、しかも、より少ない工程数で容易かつ安価に製造できるものである。

【0075】したがってこの発明によれば、低電圧で駆動でき、かつ大面積で、しかも様々な発光色の発光素子を実現しうる可能性が高く、この発明は、将来にわたって、表示、照明、ディスプレイ等の分野での利用可能性が高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の、層構成の一例を示す断面図である。

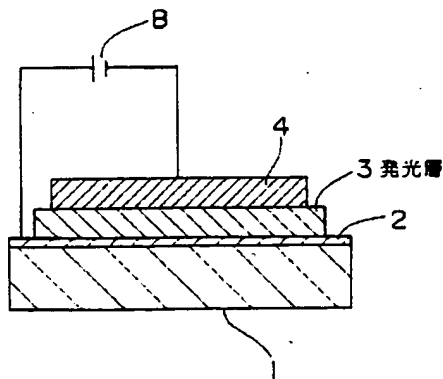
【図2】この発明の実施例 1 の有機エレクトロルミネッセンス素子における、電圧-輝度特性を示すグラフである。

【図3】上記実施例 1 の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルを示すグラフである。

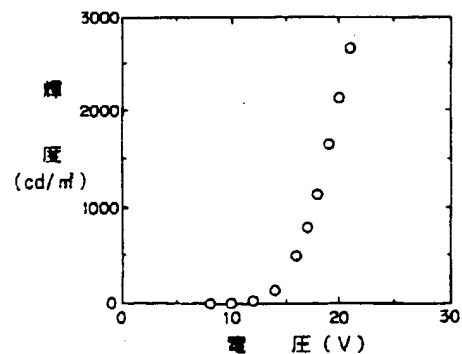
【符号の説明】

3 発光層

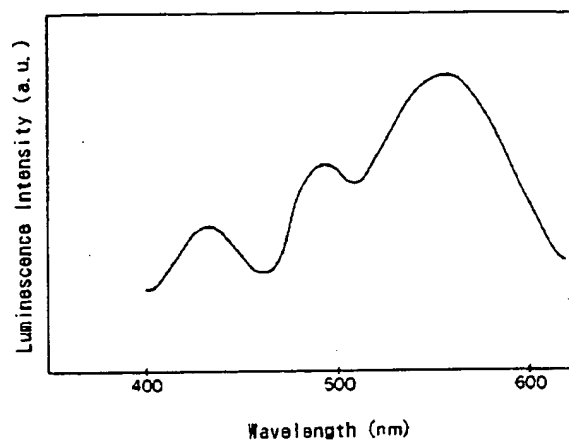
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 上羽 良信
大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電
気工業株式会社大阪製作所内